

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-060758

(43)Date of publication of application : 05.03.1999

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B32B 27/36
B65D 65/40
C08L 23/00
C08L 67/00
F16L 59/02
F25D 23/06
// C08L 87/00
(C08L 67/00
C08L101:02)

(21)Application number : 09-231086

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.08.1997

(72)Inventor : FURUTA MOTONOBU

YAMAGUCHI TAKAZOU

(54) EXTERIOR FILM FOR THERMAL INSULATOR, AND VACUUM INSULATOR BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a light exterior film for a thermal insulator excellent in heat resistance and gas-barrier properties, providing a large insulating effect by using a cheap material, and to provide a vacuum insulator by using the film.

SOLUTION: This exterior film for thermal insulator is obtained by using a liquid polyester resin composition comprising (A) a liquid polyester as a continuous phase, and (B) a copolymer having a functional group capable of reacting with the liquid crystal polyester as a dispersing phase.

The exterior film is also obtained by using a laminated film comprising a layer containing the liquid crystal polyester composition comprising (A) a liquid polyester as a continuous phase, and (B) a copolymer having a functional group capable of reacting with the liquid crystal polyester as the dispersing phase, and a layer comprising a thermoplastic resin (with the proviso that the liquid crystal polyester and the liquid crystal polyester resin composition are excluded).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-60758

(43)公開日 平成11年(1999)3月5日

(51)Int.Cl.
C 08 J 5/18
B 32 B 27/36
B 65 D 65/40
C 08 L 23/00
67/00

識別記号
CFD

F I
C 08 J 5/18
B 32 B 27/36
B 65 D 65/40
C 08 L 23/00
67/00

審査請求 未請求 請求項の数22 OL (全13頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願平9-231086

(22)出願日 平成9年(1997)8月27日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 古田 元信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 山口 登造

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】断熱体用外装フィルムおよびそれを用いてなる真空断熱体

(57)【要約】

【課題】軽量で耐熱性、ガスバリア性に優れ、断熱効果が大きく、安価な材料を用いてなる断熱体用外装フィルム、及び該フィルムを用いてなる真空断熱体を提供すること。

【解決手段】(A)液晶ポリエステルを連続相とし
(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物を用いてなる断熱体用外層フィルム、並びに、(A)液晶ポリエステルを連続相とし(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物を含有する層と、熱可塑性樹脂(該液晶ポリエステル及び該液晶ポリエステル樹脂組成物を除く。)からなる層とを有する積層フィルムよりなる断熱体用外層フィルム。該断熱体用外層フィルムを用いてなる真空断熱体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 液晶ポリエステルを連続相とし
(B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物を用いてなることを特徴とする断熱体用外装フィルム。

【請求項2】 (A) 液晶ポリエステルを連続相とし
(B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物を含有する層と、熱可塑性樹脂（該液晶ポリエステル及び該液晶ポリエステル樹脂組成物を除く。）からなる層とを有する積層フィルムよりなることを特徴とする断熱体用外装フィルム。

【請求項3】 热可塑性樹脂が、ポリオレフイン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルサルホン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂、アクリル樹脂から選ばれる少なくとも一種を含有するものであることを特徴とする請求項2記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項4】 液晶ポリエステル樹脂組成物が、(A) 液晶ポリエステル56.0～99.9重量%、および
(B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体44.0～0.1重量%を含有する組成物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項5】 液晶ポリエステル樹脂組成物が、(A) 液晶ポリエステル56.0～99.9重量%、および
(B) 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体44.0～0.1重量%を溶融混練して得られる組成物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項6】 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基が、オキサソリル基、エポキシ基またはアミノ基であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項7】 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基が、エポキシ基であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項8】 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)が、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位を0.1～30重量%含有する共重合体であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項9】 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)が、結晶の融解熱量が3J/g未満の共重合体であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項10】 液晶ポリエステルと反応性を有する官能

基を有する共重合体(B)のムーニー粘度が、3～70の範囲であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の断熱体用外装フィルム。ここでいうムーニー粘度は、J I S K 6300に準じて100°Cでラージロータを用いて測定した値をいう。

【請求項11】 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)が、エポキシ基を有するゴムであることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項12】 エポキシ基を有するゴムが、(メタ)アクリル酸エステル-エチレン-（不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル）共重合体ゴムからなることを特徴とする請求項11記載の断熱体用外装フィルム。

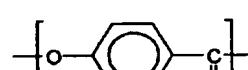
【請求項13】 エポキシ基を有するゴムが、(メタ)アクリル酸エステル単位が40重量%をこえ97重量%未満、エチレン単位が3重量%以上50重量%未満、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1～30重量%よりなる共重合体であることを特徴とする請求項11記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項14】 (メタ)アクリル酸エステルが、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種を含むものであることを特徴とする請求項12または13記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項15】 液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)が、エポキシ基を有する熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項16】 エポキシ基を有する熱可塑性樹脂が、
(a) エチレン単位が50～99重量%、(b) 不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1～30重量%、
(c) エチレン系不飽和エステル化合物単位が0～50重量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体であることを特徴とする請求項15記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項17】 液晶ポリエステル(A)が、下記の繰り返し構造単位を少なくとも全体の30モル%含むものであることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の断熱体用外装フィルム。



【請求項18】 液晶ポリエステル(A)が、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン

酸とを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項19】液晶ポリエステル(A)が、異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組合せを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の断熱体用外装フィルム。

【請求項20】請求項1～19のいずれかに記載の断熱体用外装フィルムを用いてなることを特徴とする真空断熱体。

【請求項21】請求項1～19のいずれかに記載の断熱体用外装フィルムを所定のサイズ、形状に切り取り、コア材を包み込む形で、周囲を接着または融着し、開口部から内部を真空引きしたのち、開口部を封止して得られることを特徴とする真空断熱体。

【請求項22】コア材が、発泡樹脂からなることを特徴とする請求項21記載の真空断熱体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軽量で耐熱性、ガスバリア性に優れ、断熱効果が大きく、安価な材料を用いてなる断熱体用外装フィルム、及び該フィルムを用いてなる真空断熱体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】冷蔵庫、低温コンテナー、携帯クーラー、あるいは、工業用真空断熱容器として各種の真空断熱体が使用されてきているが、真空断熱体として強度が不十分である、重い、ガスバリア性が不十分なため断熱効果が不十分である、高価である、あるいは用済み後の後処理が困難であるなど様々な問題点が指摘されており、その改良が市場から要求されていた。

【0003】特開昭64-49878号公報には扉内側に真空断熱体を装着してなる断熱扉に関して記載されている。特開平3-83637号公報にはカーボンフォームを内部に収容し、片面にアルミ箔をラミネートした、あるいはアルミ蒸着した合成樹脂フィルムを外装材とする真空断熱体が開示されている。また特開平4-151487号公報にはアクリロニトリル系樹脂により形成された熱融着層とガスバリア層を外装材とする真空断熱体に関して開示されている。特開平5-60292号公報には硬質ウレタンフォームパネルを内装材、金属をラミネートしたフィルムを外装材とする真空断熱体に関して記載されている。しかしながらいずれの場合も前述の市場からの要望を十分に満たすものではなかった。

【0004】例えば、外装材成分としてアルミ箔あるいは金属や無機物の蒸着フィルムを使用した場合には、そのような断熱体は、重い、高価である、あるいはガスバリア性が不十分であった。例えばアルミ箔にピンホールが発生し易い、蒸着層にクラックが発生し易い、そのため断熱効果が減少する、あるいは焼却時に灰分が残留す

るなどの諸問題点が指摘されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、軽量で耐熱性、ガスバリア性に優れ、断熱効果が大きく、安価な材料を用いてなる断熱体用外装フィルム、及び該フィルムを用いてなる真空断熱体を提供すること目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような問題を解決すべく鋭意検討を繰り返して本発明に到達した。

即ち本発明は、(A)液晶ポリエステルを連続相とし(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物を用いてなる断熱体用外層フィルム、並びに、(A)液晶ポリエステルを連続相とし(B)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物を含有する層と、熱可塑性樹脂(該液晶ポリエステル及び該液晶ポリエステル樹脂組成物を除く。)からなる層とを有する積層フィルムよりなる断熱体用外層フィルムにかかるものである。また本発明は、該断熱体用外層フィルムを用いてなる真空断熱体にかかるものである。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明を更に詳細に説明する。本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物の成分(A)の液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルである。具体的には、

(1)芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸との組み合わせからなるもの。

(2)異種の芳香族ヒドロキシカルボン酸の組み合わせからなるもの。

(3)芳香族ジカルボン酸と核置換芳香族ジオールとの組み合わせからなるもの。

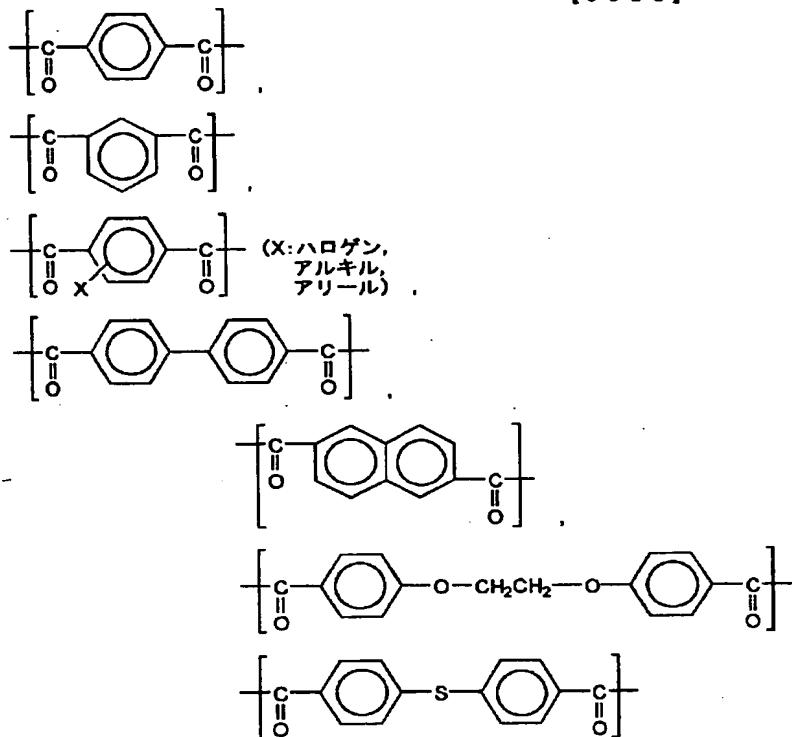
(4)ポリエチレンテレフタートなどのポリエステルに芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるものの。

などが挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものである。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール及び芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル形成性誘導体が使用されることもある。

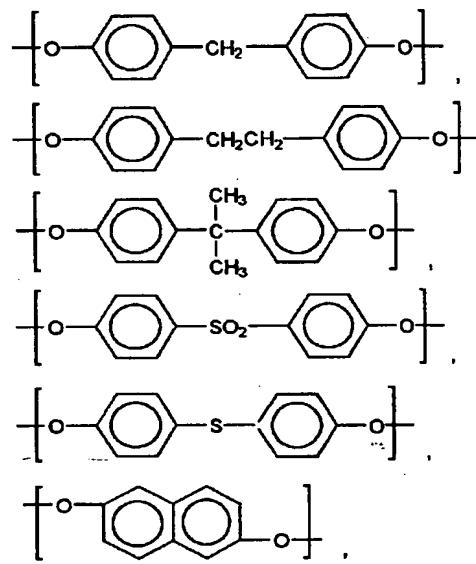
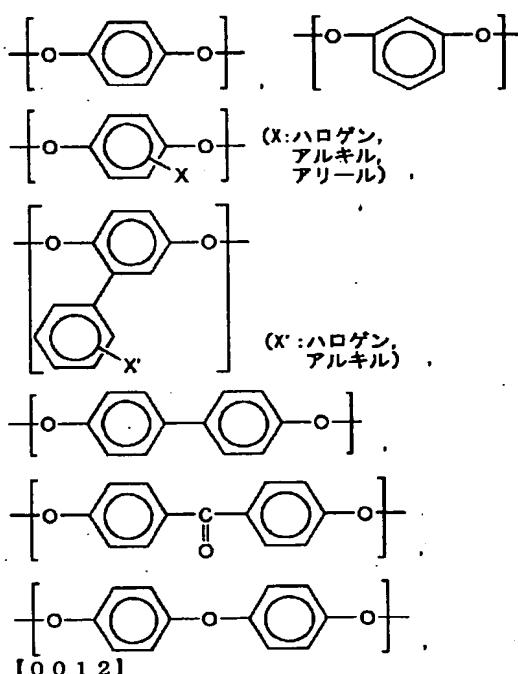
【0008】該液晶ポリエステルの繰り返し構造単位としては、下記の①芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位、②芳香族ジオールに由来する繰り返し構造単位、③芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰り返し構造単位を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0009】①芳香族ジカルボン酸に由来する繰り返し構造単位：

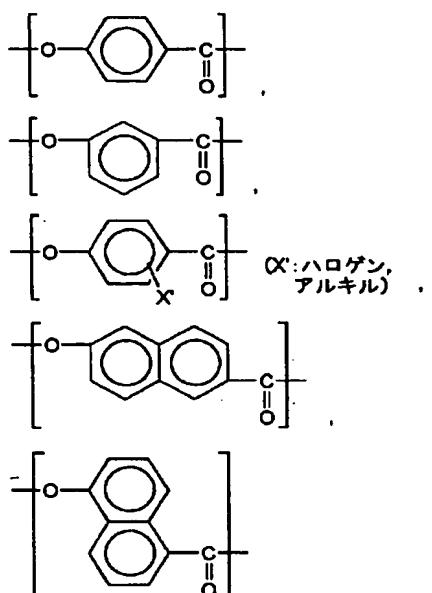
【0010】



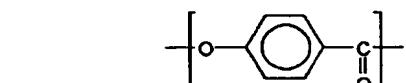
【0011】②芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位：



【0013】③芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位：



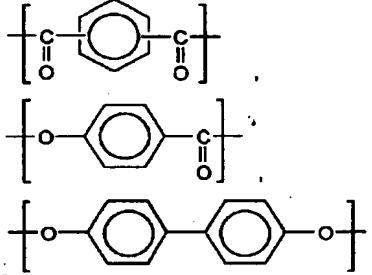
【0014】耐熱性、機械的特性、加工性のバランスから特に好ましい液晶ポリエステルは



なる繰り返し構造単位を含むものであり、さらに好ましくはかかる繰り返し構造単位を少なくとも全体の30モル%以上含むものである。具体的には繰り返し構造単位の組み合わせが下記 (I) ~ (VI) のいずれかのものが好ましい。

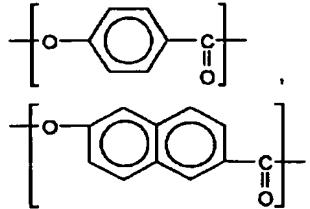
【0015】

(I)

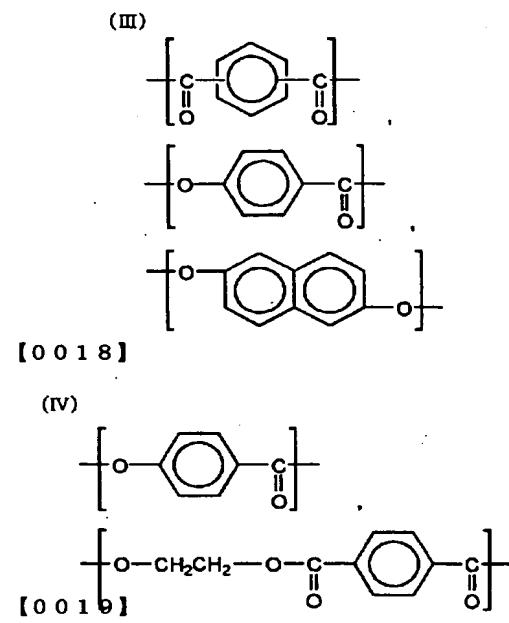


【0016】

(II)



【0017】

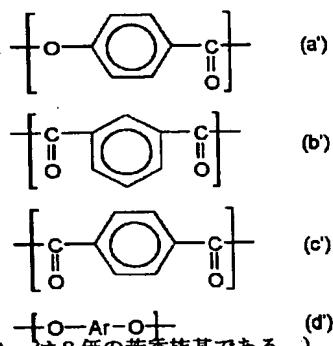


【0021】該液晶ポリエステル(1)～(VI)の製法については、例えば特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報、特公昭63-3891号公報、特公昭56-18016号公報、特開平2-51523号公報などに記載されている。これらの中で好ましくは(1)、(II)、(IV)の組合せであり、さらに好ましくは(1)、(II)の組み合せが挙げられる。

【0022】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物において、高い耐熱性が要求される分野には成分

(A)の液晶ポリエステルが、下記の繰り返し単位(a')が30～80モル%、繰り返し単位(b')が0～10モル%、繰り返し単位(c')が10～25モル%、繰り返し単位(d')が10～35モル%からなる液晶ポリエステルが好ましく使用される。

【0023】



【0024】本発明の断熱体用外装フィルムとして、環境問題の見地から使用後の焼却などの廃棄の容易さが求められる分野には、ここまで挙げたそれぞれに要求される分野の好ましい組み合わせの中で特に炭素、水素、酸素のみの元素からなる組み合わせによる液晶ポリエステルが特に好ましく使用される。

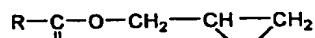
【0025】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物に用いられる成分(B)は、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体である。かかる液晶ポリエステルと反応性を有する官能基としては、液晶ポリエステルと反応性を有すれば何でもよく、具体的には、オキサゾリル基やエポキシ基、アミノ基等が挙げられる。好ましくは、エポキシ基である。エポキシ基等は他の官能基の一部として存在していてもよく、そのような例としては例えばグリシジル基が挙げられる。

【0026】共重合体(B)において、かかる官能基を共重合体中に導入する方法としては特に限定されるものではなく、周知の方法で行うことができる。例えば共重合体の合成段階で、該官能基を有する単量体を共重合により導入することも可能であるし、共重合体に該官能基を有する単量体をグラフト共重合することも可能である。

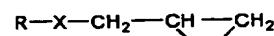
【0027】液晶ポリエステルと反応性を有する官能基

を有する単量体、中でもグリシジル基を含有する単量体としては、不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテルが好ましく用いられる。

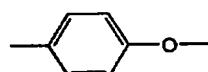
【0028】不飽和カルボン酸グリシジルエステルは好ましくは一般式



(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～13の炭化水素基である。)で表される化合物であり、また不飽和グリシジルエーテルは好ましくは一般式



(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～18の炭化水素基であり、Xは $-\text{CH}_2-\text{O}-$ または



である。)で表される化合物である。

【0029】具体的には、不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエスチル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエスチル、p-オクチレンカルボン酸グリシジルエスチルなどを挙げることができる。不飽和グリシジルエーテルとしては、例えばビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル、ステレン-p-グリシジルエーテル等が例示される。

【0030】上記の液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)は、好ましくは、不飽和カルボン酸グリシジルエスチル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位を0.1～30重量%含有する共重合体である。

【0031】また、上記の液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)は、熱可塑性樹脂であってもゴムであってもよいし、熱可塑性樹脂とゴムの混合物であってもよい。該液晶ポリエステル樹脂組成物を用いて得られるフィルムまたはシート等の成形体の熱安定性や柔軟性が優れるゴムがより好ましい。

【0032】さらに好ましくは、上記の液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)は、結晶の融解熱量が3J/g未満の共重合体である。また共重合体(B)としては、ムーニー粘度が3～70のものが好ましく、3～30のものがさらに好ましく、4～25のものが特に好ましい。ここでいうムーニー粘度は、JIS K6300に準じて100℃ラージローターを用いて測定した値をいう。これらの範囲外であると、組成物の熱安定性や柔軟性が低下する場合があり好ましくない。

【0033】ここでいうゴムとは、新版高分子辞典（高分子学会編、1988年出版、朝倉書店）による室温にてゴム弹性を有する高分子物質に該当するものであり、その具体例としては、天然ゴム、ブタジエン重合体、ブタジエン-ステレン共重合体（ランダム共重合体、ブロック共重合体（SEBSゴムまたはSBSゴム等を含む）、グラフト共重合体などすべて含まれる）又はその水素添加物、イソブレン重合体、クロロブタジエン重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン重合体、イソブチレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソブチレン-イソブレン共重合体、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴム、エチレン-ブロビレン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴム、エチレン-ブロビレン-ステレン共重合体ゴム、ステレン-イソブレン共重合体ゴム、ステレン-ブチレン共重合体ゴム、パーフルオロゴム、ふつ素ゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、シリコーンゴム、エチレン-ブロビレン-非共役ジエン共重合体ゴム、チオールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム（例えばポリプロピレンオキシド等）、エピクロロヒドリンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等が挙げられる。中でも、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体が好ましく用いられ、（メタ）アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴムがさらに好ましい。

【0034】これらのゴム様物質は、いかなる製造法（例えば乳化重合法、溶液重合法等）、いかなる触媒（例えば過酸化物、トリアルキルアルミニウム、ハログン化リチウム、ニッケル系触媒等）でつくられたものでもよい。

【0035】そして本発明においては、共重合体（B）としてのゴムは上記のようなゴムにおいて、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するゴムである。かかるゴムにおいて、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基をゴム中に導入する方法としては、特に限定されるものではなく、周知の方法で行うことができる。例えばゴムの合成段階で、該官能基を有する单量体を共重合により導入することも可能であるし、ゴムに該官能基を有する单量体をグラフト共重合することも可能である。

【0036】液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体（B）の具体例として、エポキシ基を有するゴムとしては、（メタ）アクリル酸エステル-エチレン-（不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル）共重合体ゴムを挙げることができる。

【0037】ここで（メタ）アクリル酸エステルとは、アクリル酸またはメタクリル酸とアルコールから得られるエステルである。アルコールとしては、炭素原子数1～8のアルコールが好ましい。（メタ）アクリル酸エステルの具体例としては、メチルアクリレート、メチルメ

タクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどを挙げることができる。なお、（メタ）アクリル酸エステルとしては、その一種を単独で使用してもよく、または二種以上を併用してもよい。

【0038】好ましくは、（メタ）アクリル酸エステル単位が40重量%をこえ97重量%未満、さらに好ましくは45～70重量%、エチレン単位が3重量%以上50重量%未満、さらに好ましくは10～49重量%、不飽和カルボン酸グリシジルエーテル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1～30重量%、さらに好ましくは0.5～20重量%である。上記の範囲外であると、得られるフィルムまたはシート等の成形体の熱安定性や機械的性質が不十分となる場合があり、好ましくない。

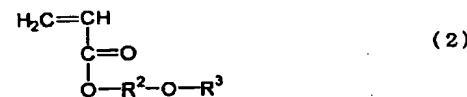
【0039】該共重合体ゴムは、通常の方法、例えばフリーラジカル開始剤による塊状重合、乳化重合、溶液重合などによって製造することができる。なお、代表的な重合方法は、特公昭46-45085号公報、特公昭61-127709号公報などに記載された方法、フリーラジカルを生成する重合開始剤の存在下、圧力500kg/cm²以上、温度40～300℃の条件により製造することができる。

【0040】本発明の共重合体（B）に使用できるゴムとして他には、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するアクリルゴムや、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムも例示することができる。

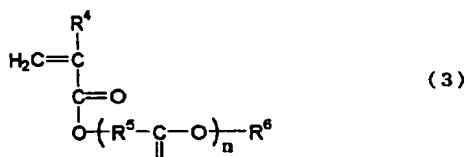
【0041】ここでいうアクリルゴムとして好ましくは、一般式（1）



（式中、R'は炭素原子数1～18のアルキル基またはシアノアルキル基を示す。）、一般式（2）



（式中、R²は炭素原子数1～12のアルキレン基、R³は炭素原子数1～12のアルキル基を示す。）、および一般式（3）



(式中、 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5 炭素原子数3~30のアルキレン基、 R^6 は炭素原子数1~20のアルキル基またはその誘導体、 n は1~20の整数を示す。)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体を主成分とするものである。

【0042】上記一般式(1)で表されるアクリル酸アルキルエステルの具体例としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシリーアクリレート、アクチルアクリレート、2-エチルヘキシリーアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、シアノエチルアクリレートなどを挙げることができる。

【0043】また、上記一般式(2)で表されるアクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えばメトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレートなどを挙げることができる。これらの1種あるいは2種以上を該アクリルゴムの主成分として用いることができる。

【0044】かかるアクリルゴムの構成成分として、必要に応じて上記の一般式(1)~(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体と共に重合可能な不飽和単量体を用いることができる。このような不飽和単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、ハログン化スチレン、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルナフタレン、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ベンジルアクリレート、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイイン酸などが挙げられる。

【0045】液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するアクリルゴムの好ましい構成成分比は、上記の一般式(1)~(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体40.0~99.9重量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル0.1~30.0重量%、上記の一般式(1)~(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体と共に重合可能な不饱和単量体0.0~30.0重量%である。該アクリルゴムの構成成分比が上記の範囲内であると、組成物の耐熱性や耐衝撃性、成形加工性が良好であり好ましい。

【0046】該アクリルゴムの製法は特に限定するものではなく、例えば特開昭59-113010号公報、特

開昭62-64809号公報、特開平3-160008号公報、あるいはWO95/04764などに記載されているような周知の重合法を用いることができ、ラジカル開始剤の存在下で乳化重合、懸滴重合、溶液重合あるいはパルク重合で製造することができる。

【0047】前記液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するビニル芳香族炭化水素化合物ー共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムとして好ましくは、(a)ビニル芳香族炭化水素化合物を主体とするシーケンスと(b)共役ジエン化合物を主体とするシーケンスからなるブロック共重合体をエポキシ化して得られるゴム、または該ブロック共重合体の水添物をエポキシ化して得られるゴムである。

【0048】ビニル芳香族炭化水素化合物ー共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいはその水添物は、周知の方法で製造することができ、例えば、特公昭40-23798号公報、特開昭59-133203号公報等に記載されている。

【0049】芳香族炭化水素化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどを挙げることができ、中でもスチレンが好ましい。共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、ビレリレン、1,3-ペンタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエンなどを挙げることができ、ブタジエンまたはイソブレンが好ましい。

【0050】共重合体(B)として用いるゴムとして好ましくは、(メタ)アクリル酸エステルーエチレンー(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル)共重合体ゴムが用いられる。

【0051】共重合体(B)として用いるゴムは、必要に応じて加硫を行い、加硫ゴムとして用いることができる。上記の(メタ)アクリル酸エステルーエチレンー(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル)共重合体ゴムの加硫は、多官能性有機酸、多官能性アミン化合物、イミダゾール化合物などを用いることで達成されるが、これらに限定されるものではない。

【0052】また、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(B)の具体例として、エポキシ基を有する熱可塑性樹脂としては(a)エチレン単位が50~99重量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1~30重量%、好ましくは0.5~20重量%、(c)エチレン系不飽和エステル化合物単位が0~50重量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体を挙げることができる。

【0053】エチレン系不飽和エステル化合物(c)としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸

メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられる。特に酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0054】該エポキシ基含有エチレン共重合体の具体例としては、たとえばエチレン単位とグリシジルメタクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびアクリル酸メチル単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位およびアクリル酸エチル単位からなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位および酢酸ビニル単位からなる共重合体等が挙げられる。

【0055】該エポキシ基含有エチレン共重合体のメルトイインデックス（以下、MFRといふことがある。JIS K 6760、190°C、2.16 kg 荷重）は、好ましくは0.5～100 g/10分、更に好ましくは2～50 g/10分である。メルトイインデックスはこの範囲外であってもよいが、メルトイインデックスが100 g/10分を越えると組成物にした時の機械的性質の点で好ましくなく、0.5 g/10分未満では成分（A）の液晶ポリエステルとの相溶性が劣り好ましくない。

【0056】また、該エポキシ基含有エチレン共重合体は、曲げ剛性率が10～1300 kg/cm²の範囲のものが好ましく、20～1100 kg/cm²のものがさらに好ましい。曲げ剛性率がこの範囲外であると組成物の成形加工性や機械的性質が不十分となる場合があり好ましくない。

【0057】該エポキシ基含有エチレン共重合体は、通常不飽和エポキシ化合物とエチレンをラジカル発生剤の存在下、500～4000気圧、100～300°Cで適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または存在下に共重合させる高圧ラジカル重合法により製造される。また、ポリエチレンに不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で溶融グラフト共重合させる方法によっても作られる。

【0058】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物は、上記の液晶ポリエステルを含有する樹脂組成物であり、（A）液晶ポリエステルを連続相とし（B）液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする樹脂組成物である。液晶ポリエステルが連続相でない場合には、液晶ポリエステル樹脂組成物を用いてなるフィルムまたはシート等の成形体のガスバリア性、耐熱性などが著しく低下し、好ましくない。

【0059】このような官能基を有する共重合体と液晶ポリエステルとの樹脂組成物においては、機構の詳細は不明ではあるが、該組成物の成分（A）と成分（B）との間で反応が生起し、成分（A）が連続相を形成するとともに成分（B）が微細分散し、そのために該組成物の成形性が向上するものと考えられる。

【0060】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物の一実施態様は、（A）液晶ポリエステル56.0～99.9重量%、好ましくは65.0～99.9重量%、さらに好ましくは70～98重量%、および（B）液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体4.0～0.1重量%、好ましくは35.0～0.1重量%、さらに好ましくは30～2重量%を含有する樹脂組成物である。成分（A）が56.0重量%未満であると該組成物から得られるフィルムまたはシート等の成形体のガスバリア性、耐熱性が低下する場合があり好ましくない。また成分（A）が99.9重量%を超えると該組成物の成形加工性が低下する場合があり、また価格的にも高価なものとなり好ましくない。

【0061】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物を製造する方法としては周知の方法を用いることができる。たとえば、溶液状態で各成分を混合し、溶剤を蒸発させるか、溶剤中に沈殿させる方法が挙げられる。工業的見地からみると溶融状態で各成分を混練する方法が好ましい。溶融混練には一般に使用されている一軸または二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に二軸の高混練機が好ましい。溶融混練に際しては、混練装置のシリンドー設定温度は200～360°Cの範囲が好ましく、さらに好ましくは230～350°Cである。

【0062】混練に際しては、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均一に混合してもよいし、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

【0063】本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂組成物においては、所望により無機充填剤が用いられる。このような無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、石膏、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウム繊維等が例示される。

【0064】本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂組成物に、必要に応じて、さらに、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、無機または有機系着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂などの離型改良剤などの各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において添加することができる。

【0065】本発明の断熱体用外装フィルムは、上記の液晶ポリエステル樹脂組成物を用いてなるものである。本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物を用いてなるフィルムの厚みには特に制限はないが、好ましくは3～500 μm、さらに好ましくは3～200 μmである。

【0066】本発明の断熱体用外装フィルムとしては、上記の液晶ポリエステル樹脂組成物を含有する層と、熱可塑性樹脂（該液晶ポリエステル及び該液晶ポリエステル樹脂組成物を除く。）からなる層とを有する積層フィルムを使用することもできる。かかる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルサルホン、エチレン-1-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂、アクリル樹脂から選ばれる少なくとも一種を含有するものであることが好ましい。中でもポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドの少なくとも一種を含有するものが好ましい。

【0067】ここでいうポリオレフィンとしては、炭素数2～20個からなるオレフィン、ジオレフィン等の単独重合体または共重合体を使用できる。オレフィン、ジオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテノ-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ヘキサデセン-1、エイコセン-1、4-メチルペンテノ-1、5-メチル-2-ペンテノ-1等が例示される。かかるポリオレフィンの具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチルペンテノ-1、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/4-メチルペンテノ-1共重合体、エチレン/ヘキセン-1共重合体、プロピレン/エチレン共重合体、プロピレン/ブテン-1共重合体などを挙げることができる。

【0068】また、ここでいうポリエステルとしては、例えば2価のカルボン酸と2価のアルコールとの重縮合体等が挙げられ、その場合好ましくは、芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールの重縮合体である。そのようなポリエステルの具体例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどを挙げることができる。

【0069】また、ポリアミドとしては、例えば2価のカルボン酸と2価のアミンとの重縮合体やアミノカルボン酸の重縮合体等が挙げられ、そのようなポリアミドの具体例としては、ポリアミド6、ポリアミド12、ポリアミド11、ポリアミド6-6、ポリアミド6-12、ポリアミドMXD6などが挙げられる。

【0070】これらの熱可塑性樹脂の中ではポリオレフィンが好ましい。該ポリオレフィンとしてはポリエチレンが好ましく、低密度ポリエチレンがさらに好ましい。該熱可塑性樹脂層の厚みは特に制限するものではないが、5～10.00μmの範囲が好ましい。該熱可塑性樹脂層と該液晶ポリエステル樹脂を含有する層とは、熱プレスなどの方法により接着させることができる。

【0071】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成

物層や熱可塑性樹脂層の表面を必要に応じて表面処理を施すことができる。このような表面処理法としては、例えばコロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、スパッタリング処理、溶剤処理、紫外線処理、研磨処理、赤外線処理、オゾン処理などが挙げられる。

【0072】本発明の断熱体は、上記の外装フィルムを用いてなるものであり、内部は中空であってもよいが、内部にコア材を包み込む形で該外装フィルムを用いてなる形態が好ましい。本発明の断熱体は、その内部を真空引きし、次に開口部を封止することにより断熱効果を高めて用いることができる。

【0073】ここでいうコア材としては内部に連続気泡を有する高分子、あるいは無機物や金属の微粉末が好ましく用いられ、断熱体内部を真空引きしても形状を保たせるといった機能を有する。断熱体内部を真空引きし、開口部を封止して用いるにあたり、コア材の高分子が気泡を有していない、あるいは独立気泡を有するものであると、断熱体の断熱効果が低減し好ましくない。

【0074】本発明におけるコア材としては、具体的にはアルミナ、シリカ、パーライトなどの微粉末、ケイ酸カルシウム成形体、連続気泡を有するウレタンフォーム、カーボンフォーム、フェノールフォーム、フェノール-ウレタンフォームなどを挙げることができる。なかでも連続気泡を有する高分子が好ましく用いられる。

【0075】本発明の断熱体の大きさ、形状は特に限定するものではなく、目的に応じて決めることができる。

【0076】本発明の断熱体を製造する方法は、特に制限するものではなく、例えばインフレーション成膜法、あるいはTダイ押し出し法などにより得られた液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム、あるいは該組成物フィルムと熱可塑性樹脂フィルムとの積層フィルムを所定のサイズ、形状に切り取り、コア材を包み込む形で、周囲を接着剤を使用して接着または融着し、開口部から内部を真空引きを行う。然る後に開口部を封止して断熱体を得ることができる。

【0077】各部位の融着、接合の方法は特に限定するものではなく、周知の方法で行うことができ、例えばヒートシール、超音波シール、ホットエアーシール、圧着などの方法を用いることができる。また用途によってはプレー成形により液晶ポリエステル樹脂組成物からなる外装材を成形したのち内部を真空引きし、開口部を封止して得られる断熱体を用いることができる。

【0078】本発明の断熱体は、外装フィルムが軽量で耐熱性、ガスバリア性などに優れ、断熱効果が大きく、安価である。また、廃棄、燃焼時においてもハロゲン含有ガスを発生させることも、灰分が残ることもないものも得ることができる。

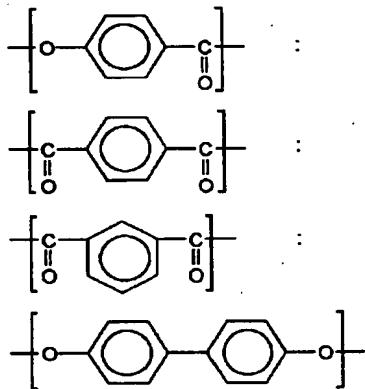
【0079】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれらに限定される

ことはない。

【0080】(1) 成分(A)の液晶ポリエステル
(i) p-アセトキシ安息香酸8.3kg(6.0モル)、テレフタル酸2.49kg(1.5モル)、イソフタル酸0.83kg(5モル)および4,4'-ジアセトキシジフェニル5.45kg(20.2モル)を樹型搅拌翼をもつ重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で搅拌しながら昇温し330℃で1時間重合させた。この間に副生する酢酸ガスを冷却管で液化し回収、除去しながら、強力な搅拌下で重合させた。その後、系を徐々に冷却し、200℃で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリマーを細川ミクロン(株)製のハンマーミルで粉碎し、2.5mm以下の粒子とした。これを更にロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に280℃で3時間処理することによって、流動温度が324℃の粒子状の下記の繰り返し構造単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。ここで、流動温度とは、島津社製高化式フローテスターCF-T-500型を用いて、4℃/分の昇温速度で加熱された樹脂を、荷重100kgf/cm²のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出すとき、溶融粘度が48000ポイズを示す温度のことである。以下該液晶ポリエステルをA-1と略記する。このポリマーは加压下で340℃以上で光学異方性を示した。液晶ポリエステルA-1の繰り返し構造単位は、次の通りである。

【0081】

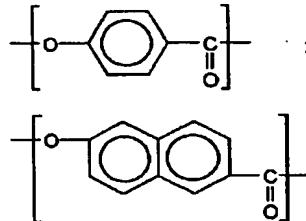


= 60:15:5:20

【0082】(ii) p-ヒドロキシ安息香酸16.6kg(12.1モル)と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸8.4kg(4.5モル)および無水酢酸18.6kg(18.2モル)を樹型搅拌翼付きの重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で搅拌しながら昇温し、320℃で1時間、そしてさらに2.0torrの減圧下に320℃で1時間重合させた。この間に、副生する酢酸を系外へ留出し続けた。その後、系を徐々に冷却し、180℃で得られたポリマーを系外へ取出した。この得られたポリ

マーを前記の(A-1)と同様に粉碎したあと、ロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に240℃で5時間処理することによって、流動温度が270℃の粒子状の下記の繰り返し構造単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。以下該液晶ポリエステルをA-2と略記する。このポリマーは加压下で280℃以上で光学異方性を示した。液晶ポリエステルA-2の繰り返し構造単位の比率は次の通りである。

【0083】



= 73:27

【0084】(2) 成分(B)

(i) 特開昭61-127709号公報の実施例5に記載の方法に準じて、アクリル酸メチル/エチレン/グリシジルメタクリレート=59.0/38.7/2.3(重量比)、ムーニー粘度=15、結晶の融解熱量<1J/gのゴムを得た。以下該ゴムをB-1と略称することがある。ここでムーニー粘度は、JIS K6300に準じて100℃、ラージローターを用いて測定した値である。また結晶の融解熱量は、DSCを使用し、試料を-150℃から100℃まで20℃/分で昇温して求めた。

【0085】(ii) 住友化学工業(株)製、ボンドファースト20Mを用いた。

エチレン/アクリル酸メチル/グリシジルメタクリレート=64/6/30(重量比)共重合体(MFR=20g/10min)

以下、該共重合体をB-2と略称することがある。

【0086】(3) 積層材料の物性測定法

(i) ガス透過率: 得られたフィルムに關し、以下の要領で測定を行った。

酸素ガス透過率: JIS K7126 A法(差圧法)に従って、温度20℃で酸素ガスを用いて測定した。単位はcc/m²・24hr・1atmである。

水蒸気透過率: JIS Z0208(カップ法)に従って、温度40℃、相対湿度90%の条件で測定した。単位はg/m²・24hr・1atmである。

【0087】(ii) 屈曲試験: 得られたフィルムに關し、東洋精機(株)製MIT屈曲試験機Folding Endurance Tester MIT-D型を使用し、JIS-p-8115に基づいて、荷重1Kgf、折り曲げ角135度、折り曲げ曲面半径1mm、折り曲げ速度175回/minで

屈曲試験を行い、積層材料が破断するまでの屈曲回数を求めた。

【0088】(iii) 热伝導率：断熱材容器の热伝導率は真空理工（株）製Kマチック热伝導率測定器を使用して、該容器内を真空引きした直後、および10日経過後の25°Cで測定した値を求めた。

【0089】参考例1

A-1 79重量%、B-1 21重量%を日本製鋼（株）製TEX-30型二軸押出機を用いてシリンダー設定温度350°C、スクリュー回転数200 rpmで溶融混練を行って組成物を得た。この組成物のペレットを円筒ダイを備えた60mmφの単軸押出機に供給して、シリンダー設定温度350°C、回転数60 rpmで溶融混練し、直径5mm、リップ間隔1.0mm、ダイ設定温度355°Cの円筒ダイから上方へ溶融樹脂を押し出し、その際この筒状フィルムの中空部へ乾燥空気を圧入して筒状フィルムを膨張させ、次に冷却させたのちニップロールに通して引取速度20m/minで引取り、液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムを得た。この際フィルムMD方向の延伸倍率は3.6、ブロー比は3.5、フィルム厚みは33μmであった。以下該フィルムをg-1と略称することがある。g-1の酸素透過度は0.5cc/m²・24hr・1atm、水蒸気透過度は0.2g/m²・24hr・1atmであった。また屈曲試験結果は>100000回であった。

【0090】参考例2

A-2 91重量%、B-2 9重量%を用い、シリンダー設定温度を298°Cとした外は参考例1と同様にして溶融混練を行い組成物を得た。次いでシリンダー設定温度を290°C、ダイ設定温度を293°C、引き取り速度を20m/minとした以外は参考例1と同様にして成膜を行いフィルムを得た。この際フィルムMD方向の延伸倍率は5.1、ブロー比は3.6、得られたフィルムの厚みは29μmであった。以下該フィルムをg-2と略称することがある。g-2の酸素透過度は0.4cc/m²・24hr・1atm、水蒸気透過度は0.3g/m²・24hr・1atmであった。また屈曲試験結果は>100000回であった。

【0091】実施例1

参考例1で得られた液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムg-1を、容器サイズが20×20×5(cm³)となるよう所定の大きさに切り抜き、内部のコア材を連続気泡を有するポリウレタンとし、該ポリウレタンをg-1で覆い、g-1フィルム端面同士を超音波融着した後、真空引きして、開口部を熱圧着法で封止すること

で、図1に示した断面図の断熱材容器を得ることができた。得られた断熱材容器の開口部を封止した直後の熱伝導率は0.0047W/mKであり、10日後の熱伝導率は0.0047W/mKであった。

【0092】実施例2

液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムg-2の片面に東洋モートン（株）製二液硬化型ポリウレタン系接着剤AD-315を塗布し、塗布面上にカイト化学工業（株）製の厚さ35μmのポリエチレンフィルムM-5を重ねた後、加圧熱プレス法により積層フィルムを得た。得られた積層フィルムを、容器サイズが20×20×5(cm³)となるよう所定の大きさに切り抜き、内部のコア材を連続気泡を有するフェノールフォームとし、該フェノールフォームを該積層フィルムで覆い、端面では該積層フィルム内面のM-5同士を熱融着させることで容器を製造した。この容器内を真空引きしたのち、開口部を熱圧着法で封止することで、図2に示した断面図の断熱材容器を得ることができた。得られた断熱材容器の開口部を封止した直後の熱伝導率は0.0055W/mKであり、10日後の熱伝導率は0.0056W/mKであった。

【0093】

【発明の効果】本発明で得られる断熱体用外装フィルムは、耐熱性、ガスバリア性に優れ、耐屈曲性も良好であり、しかも燃焼しても灰分が残らないものも得ることができ、断熱効果が大きく、軽量で安価であることから、これを用いてなる真空断熱体は、冷蔵庫、冷凍庫などの壁面、扉、低温用コンテナ、レジャー用クーラー、低温流体移送用導管、あるいはプラント機器用断熱体として産業界に幅広く適用することができる。

【図面の簡単な説明】

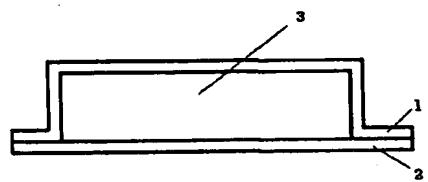
【図1】図1は、本発明における断熱体の断面図の一例である。本図の真空断熱体は、本発明の実施態様の一例であり、本発明は何らこれに限定されるものではない。

【図2】図2は、本発明における断熱体の断面図の一例である。本図の真空断熱体は、本発明の実施態様の一例であり、本発明は何らこれに限定されるものではない。

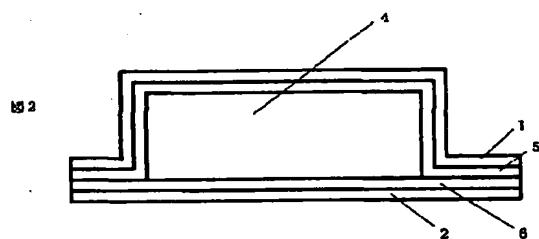
【符号の説明】

- 1・・・液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム
- 2・・・液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム
- 3・・・ポリウレタン
- 4・・・フェノールフォーム
- 5・・・ポリエチレンフィルム
- 6・・・ポリエチレンフィルム

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
F 1 6 L 59/02
F 2 5 D 23/06
// C 0 8 L 87/00
(C 0 8 L 67/00
101:02)

識別記号

F I
F 1 6 L 59/02
F 2 5 D 23/06
C 0 8 L 87/00

V